Zur Kenntnis
der substituierten Oxime des Benzils
und der
Phenylsulfoderivate der Benziloxime.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doktorwürde

vorgelegt der

hohen philosophischen Fakultät

der

k. b. Friedrich-Alexanders-Universität zu Erlangen

von

Wilhelm Lakemeyer
aus Steinheim (Preussen).

Erlangen.
K. b. Hofbuchdruckerei von Aug. Vollrath.
1894.

Mit Genehmigung der philosophischen Fakultät gedruckt.

Referent: Prof. Dr. Beckmann.

Promotionsprüfung: 18. Juli 1894.

Zur Kenntnis der substituierten Oxime des Benzils.

Beckmann und Köster sind beim Behandeln der Oxime mit umlagernden Agentien (Annalen 274, 1) unter andern zu folgenden Resultaten gekommen.

1) γ-Dioxim giebt bei der Umlagerung mit Phosphorpentachlorid, Phosphoroxychlorid und Schwefelsäure: Dibenzenylazoxim, Benzoylphenylharnstoff oder deren Spaltungsprodukte bzw. deren Derivate.

2) Sowohl α- als γ-Dioxim bilden leichter β-Dioxim als normales Anhydrid vom Schmelzpunkt 94°. Während die Verseifung der Acetylverbindung nur bei γ-Dioxim zu einem Anhydrid führt, zeigt sich bei der Einwirkung von umlagernden Agentien insbesondere α-Dioxim zur Bildung von Anhydrid geneigt.

3) γ-Dioxim lagert sich unter bestimmten äusseren Bedingungen in α-, unter anderen Bedingungen in β-Dioxim um.

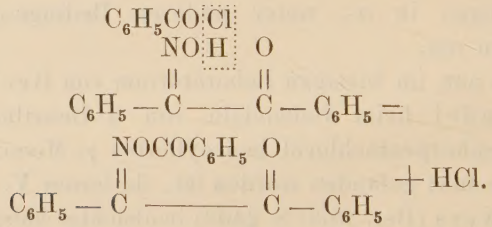
Da nun im hiesigen Laboratorium von Beckmann und Sandel beim Behandeln von α-Benzilmonoxim mit Phosphorpentachlorid benzoyliertes γ-Monoxim als Nebenprodukt gefunden worden ist, da ferner V. Meyer und Auwers (Ber. 1890 S. 2403) beobachtet haben, dass α-Monoxim beim Erhitzen mit Alkohol im Rohr in γ-Monoxim übergeht, desgl. γ-Dioxim in die β-Modifikation, ausserdem die Acetylverbindung des γ-Dioxims beim Behandeln mit Alkali das Anhydrid bildete, so war es interessant zu erfahren, ob andere Derivate ein ähnliches Verhalten zeigten.

Auch erschien die Prüfung des Verhaltens von Phenylsulfoderivaten von Interesse, nachdem im hiesigen Laboratorium durch wiederholte Beobachtungen konstatiert worden ist, dass dieselben besonders leicht zu Umlagerungen führen. (Vergl. Dissertationen: Dütschke, Kiefer, Springer.)

Auf Veranlassung des Herrn Prof. Dr. Beckmann habe ich die substituierten Benziloxime durch umlagernde Agentien und Spaltungsmittel einer Untersuchung unterzogen.

Zur Darstellung des α-Benzoylmonoxims wurde reines α-Monoxim (Ber. 1893, S. 792) in 10% Natronlauge gelöst und mit etwas mehr der molekularen Menge Benzoylchlorid geschüttelt. Schon nach kurzer Zeit fand Ausscheidung eines weissen Körpers statt, der sich in kleinen festen Körnern am Boden des Gefässes absetzte. Letztere, mit warmem Wasser und Sodalösung genügend gewaschen, ergaben nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol einen in Nadeln krystallisierenden Körper vom Schmelzpunkt 95°.

Auch in Benzol und Äther sind die Krystalle löslich, wenn auch etwas schwierig. Die Bildung des Körpers wird nach folgender Formel erfolgen:



Eine Molekulargewichtsbestimmung in Benzol (Gefriermethode) ergab folgende Resultate:

	Subst.	Lösungsm.	Erniedrg.	Mol.-Gew.	Berechnet.
I.	0,265	15,0	0,285	308	329
II.	0,270	„	0,293	307	„
III.	0,360.	„	0,381.	314.	„

Bei der Analyse gaben:

I. 0,2708 Subst. = 0,7570 CO_2 u. 0,1162 H_2O,
II. 0,1809 „ = 0,5090 „ „ 0,0763 „
III. 0,285 „ = 10,7 cbcm N bei 13° u. 736 mm Druck.

Berechnet für $C_{21}H_{15}O_3N$:	Gefunden: I.	II.	III.
C = 76,5 %,	76,3 %,	76,5 %,	
H = 4,5 %,	4,7 %.	4,6 %.	
N = 4,2 %.			4,3 %.

Es wurde nun zunächst versucht, in dem Benzoylmonoxim die noch vorhandene Ketongruppe zu oximieren. Jedoch, wie aus folgenden Versuchen ersichtlich, gelang es in keinem einzigen Falle, eine Oximidogruppe in die CO-Gruppe einzuführen.

Oximierung.

Einwirkung von Hydroxylaminchlorhydrat auf a-Benzoylmonoxim in alkoholischer Lösung.

a. In der Wärme.

α-Benzoylmonoxim wurde in verdünnter alkoholischer Lösung mit der dreifachen molekularen Menge Hydroxylaminchlorhydrat auf dem Wasserbade erhitzt; hierauf in kleinen Mengen die dreifache Menge Natriumbicarbonat hinzugefügt und das Ganze so einige Stunden erhitzt. Beim Verdünnen der Lösung mit Wasser und Ausschütteln mit Äther schied sich ein in feinen Nadeln krystallisierender Körper vom Schmelzpunkt 237° aus, der mit α-Dioxim identisch war. Beim Verdunsten der äther. Lösung blieb ein Körper vom Schmelzpunkt 135° zurück, der Identität mit α-Monoxim vom Schmelzpunkt 137° zeigte, während ich in der wässerigen Flüssigkeit die Benzoësäure nach den bekannten Reaktionen nachweisen konnte. Mithin war eine Verseifung

eingetreten, und zwar war die Benzoylgruppe in Benzoësäure übergegangen, während sich andrerseits α-Monoxim und α-Dioxim gebildet hatten.

Einwirkung von Hydroxylamin auf α-Benzoyl-Monoxim.

b. In der Kälte.

α-Benzoylmonoxim rührte ich mit Alkohol zum dünnen Brei an, setzte die molekulare Menge Hydroxylaminchlorhydrat hinzu und zu diesem Gemisch, das durch Eis gekühlt und durch eine Turbine umgerührt wurde, allmählich die zur Freimachung der Base nötige Menge Natriumbicarbonat. Es entstand ein trübes Gemenge, aus welchem ich das benzoylierte Oxim unverändert wieder hervorholte; eine Einwirkung hatte demnach nicht stattgefunden.

Nunmehr versuchte ich statt des Natriumbicarbonats zum Freimachen der Base mit conc. Natronlauge, worauf ich bald eine klare Lösung erhielt, auf deren Oberfläche jedoch Tropfen von Benzonitril sich angesammelt hatten, welches durch den Geruch charakterisiert war, während sich in der Lösung kein Oxim, sondern Benzoësäure fand. Es war also Spaltung eingetreten in Benzonitril und Benzoësäure, entsprechend der Konstitution des α-Monoxims. Bereits Beckmann und Köster (Annalen 274, 1) haben gefunden, dass α-Benzilmonoxim bei höherer Temperatur (250°) in Benzonitril und Benzoësäure sich glatt spaltet.

Höchst wahrscheinlich ist auch hier die Spaltung eine glatte, indem sich zwei Moleküle Benzoësäure und ein Molekül Benzonitril bilden:

$$\begin{array}{rcl} & N & \vdots\ OCOC_6H_5 \quad H \\ & \| & \vdots \qquad\qquad\quad + \dot{O} \\ C_6H_5 - & C - & \vdots\ COC_6H_5 \quad \dot{H} \end{array} =$$

$$C_6H_5 . C = N + \begin{array}{l} C_6H_5COOH \\ C_6H_5COOH. \end{array}$$

Einwirkung von Hydroxylaminchlorhydrat auf α-Benzoylmonoxim in saurer Lösung.

a. In der Wärme.

Wie vorher wurde auch hier der Benzoylkörper in Alkohol gelöst, mit der dreifachen molekularen Menge Hydroxylaminchlorhydrat versetzt und nach Hinzufügen einiger Tropfen Salzsäure etwa drei Stunden auf dem Wasserbade erhitzt.

Auch hier schied sich nach dem Verdünnen mit Wasser ein Körper vom Schmelzpunkt 237° aus, den ich als α-Dioxim charakterisierte, während nach dem Verdunsten des Äthers Benzoësäure im Rückstande blieb.

b. In der Kälte.

Bei diesem Versuch wurde zunächst der Benzoylkörper durch Schütteln mit Alkohol zur Lösung gebracht, mit der dreifachen Menge Hydroxylaminchlorhydrat versetzt, unter Zugabe einiger Tropfen Salzsäure einige Tage bei gewöhnlicher Temperatur bei Seite gestellt. Es war jedoch keinerlei Veränderung eingetreten, sondern unverändert kam der Benzoylkörper wieder zum Vorschein.

Aus diesen Versuchen ist ersichtlich, dass sich die vorhandene CO-Gruppe im α-Benzoylmonoxim unter den gegebenen Bedingungen nicht oximieren lässt.

Nunmehr wurde versucht, auf einem anderen Wege ein monobenzoyliertes Dioxim zu erhalten.

Zu dem α-Monoxim gelangt man ausser dem gewöhnlichen Wege nach V. Meyer und W. Wittenberg auch noch, wenn man auf ein Gemisch von Desoxybenzoin und Amylnitrit Natriumäthylat einwirken lässt (V. Meyer u. Oelkers, Ber. XXI, 1304). Nach Claisens wird die Umsetzung in folgender Weise vor sich gehen.

$$\begin{array}{l} C_6H_5 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CO \\ | \\ C_6H_5 \end{array} + C_2H_5ONa + C_5H_{11}ONO =$$

$$\begin{array}{l} C_6H_5 \\ | \\ C = NOH \\ | \\ CO \\ | \\ C_6H_5. \end{array} + C_2H_5ONa + C_5H_{11}OH$$

Desoxybenzoin wurde in alkohol. Lösung mit der molekularen Menge Hydroxylaminchlorhydrat versetzt und die zur Freimachung der Base nötige Menge Natriumbicarbonat allmählich unter Erwärmen bei H_2O-Temperatur hinzugefügt. Bereits nach einer Stunde zeigte eine Probe, dass die Oximbildung beendet. Das Ganze wurde hierauf mit Wasser verdünnt, mit Äther extrahiert und dann nach Zusatz von Alkohol zum Auskrystallisieren gebracht. Das erhaltene Oxim hatte den Schmelzpkt. 98° (Annalen 251, 68).

Der Vorgang erklärt sich nach folgender Formel:

$$\begin{array}{l} C_6H_5 \\ | \\ CO \\ | \\ CH_2 \\ | \\ C_6H_5 \end{array} + NH_2OH = \begin{array}{l} C_6H_5 \\ | \\ C = NOH \\ | \\ CH_2 \\ | \\ C_6H_5. \end{array}$$

Das erhaltene Desoxybenzoinoxim hatte demnach noch eine CH_2-Gruppe, die also leicht nach dem Claisenschen Vorgang durch Natriumäthylat und Amylnitrit in die Oximidogruppe hätte übergeführt werden können. Um zunächst das erhaltene Oxim zu benzoylieren, wurde

dasselbe mit zehnprozentiger Natronlauge angeschüttelt und mit der molekularen Menge Benzoylchlorid weiter behandelt. Ohne bedeutende Erwärmung ging die Reaktion von statten. Nachstehende Formel erklärt den Vorgang:

$$\begin{array}{l} C_6H_5 \\ | \\ C=NOH \\ | \\ CH_2 \\ | \\ C_6H_5 \end{array} + CO\!Cl\,C_6H_5 = \begin{array}{l} C_6H_5 \\ | \\ CNOCOC_6H_5 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ C_6H_5. \end{array} + HCl$$

Eine Molekulargewichtsbestimmung in Benzol (Gefriermethode) ergab folgende Resultate:

	Substz.	Lösungsm.	Erniedrg.	Mol.-Gew.	Berechnet.
I.	0,750	20	0,635	295	315.
II.	0,874	„	0,733	298	
III.	0,946.	„	0,788.	300.	

Bei der Analyse gaben:

I. 0,3054 Subst. = 3,8901 CO_2 und 0,1455 H_2O.
II. 0,200 „ = 7,8 Vol. N bei 743 mm Druck u. 15° C.

Berechnet für $C_{21}H_{17}O_2N$:	Gefunden: I.	II.
C = 80,0 %,	79,7 %,	
H = 5,3 %,	5,4 %.	
N = 4,4 %.		4,46 %.

Das benzoylierte Desoxybenzoin löst sich leicht in Benzol, Äther, etwas schwerer in Alkohol. Aus letzterem umkrystallisiert, hatte es den Schmelzpunkt 95°.

Der Versuch, noch eine Oximidogruppe einzuführen, wurde in folgender Weise angestellt:

0,24 Nat. metall. wurden in 20,0 absolutem Alkohol unter Eiskühlung gelöst, dann 2,0 benzoyliertes Desoxybenzoin hingefügt und durch Schütteln zur Lösung gebracht. Hierauf wurde unter Eiskühlung allmählich 1,2 Amylnitrit hinzugefügt.

Die Umsetzung hätte nach folgender Formel vor sich gehen müssen:

$$\begin{array}{l} C_6H_5 \\ | \\ C = NOCOC_6H_5 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ C_6H_5 \end{array} + C_2H_5ONa + C_5H_{11}OH =$$

$$\begin{array}{l} C_6H_5 \\ | \\ C = NOCOC_6H_5 \\ | \\ C = NOH \\ | \\ C_6H_5. \end{array} + C_2H_5ONa + C_5H_{11}OH$$

Die Flüssigkeit blieb anfangs gelblich, trübte sich etwas; am zweiten Tage entstand ein reichlich weisser Niederschlag, während die darüber stehende Flüssigkeit merklich dunkler geworden war. Nach vier Tagen wurde das Ganze mit Wasser verdünnt und mit Äther extrahiert. Beim Verdunsten des letzteren blieb ein Körper zurück, den ich als Desoxybenzoinoxim charakterisierte, während ich in der Mutterlauge Benzoësäure fand. Eine Einwirkung der salpetrigen Säure hatte demnach nicht stattgefunden, hingegen war Spaltung eingetreten in Desoxybenzoinoxim und Benzoësäure.

Zur Kontrole wurde das erhaltene Desoxybenzoinoxim wieder mit Benzoylchlorid behandelt und hieraus wieder die Benzoylverbindung gewonnen.

Spaltung des α-Benzoylmonoxims.

a. Der Benzoylkörper wurde im geschlossenen Rohr mit alkohol. Ammoniak etwa drei Stunden bei Wasserbadtemperatur erhitzt. Nach dem Verdunsten des überschüssigen Alkohols erhielt ich α-Monoxim und Benzoësäureäthylester.

b. Beim Auflösen des Körpers in conc. Schwefelsäure trat gelindes Erwärmen ein und sofort Geruch nach Benzonitril, während ich in der Mutterlauge Benzoësäure fand.

Beim Erhitzen des Körpers mit conc. Natronlauge trat ebenfalls Spaltung in Benzonitril und Benzoësäure ein, desgleichen beim Erhitzen mit überschüssiger Sodalösung während mehrerer Stunden bei Wasserbadtemperatur.

Schon beim Schütteln des Körpers mit kalter conc. Natronlauge und einigem Stehenlassen trat ebenfalls obengenannte Spaltung ein.

Am besten gelang dieselbe mit Natriumalkoholat, indem der Körper, mit dem Spaltungsmittel angeschüttelt, einige Zeit bei Seite gestellt wurde. Schon nach einigen Stunden hatte sich eine gelbe Gallerte gebildet, die, sich klar in Wasser lösend, deutlich nach Benzonitril roch. Beim Ausschütteln mit Äther und Verdunsten des letzteren blieb das Nitril in Tropfen neben Benzoësäureäthylester zurück, während sich ausserdem noch in der Mutterlauge Natriumbenzoat fand.

Umlagerung durch trockne Salzsäure.

Durch diesen Versuch wurde die α-Modifikation in die γ übergeführt. α-Benzoylmonoxim wurde in fünfprozentiger äther. Lösung mit trockner gasförmiger Salzsäure gesättigt. Schon nach zehn Minuten entstand Ausscheidung eines krystallinischen Körpers (γ-Benzoylmonoxim ist in Äther bedeutend schwerer löslich als die α-Modifikation), der sich als benzoyliertes γ-Monoxim (siehe unten pag. 12) erwies.

Wie allgemein angenommen, zeigt diese Umlagerung, dass γ-Monoxim die stabile Form ist und demnach ein Übergang aus dem labilen Zustand erfolgt ist.

Versuche mit γ-Benzoylmonoxim.

Zur Darstellung dieses Benzoylkörpers wurde reines γ-Monoxim vom Schmelzpunkt 113° (Ber. XXII 1, 542) in zehnprozentiger alkalischer Lösung mit der molekularen Menge Benzoylchlorid geschüttelt.

Auch hier schied sich bald ein fester Körper aus, der, mit warmem Wasser und Sodalösung genügend gewaschen, aus Alkohol mehrmals umkrystallisiert den glatten Schmelzpunkt 138° hatte und sich als identisch erwies mit dem von Beckmann und Sandel als Nebenprodukt beim Behandeln von α-Monoxim mit Phosphorpentachlorid durch Umlagerung erhaltenen.

Da eine Kohlenwasserstoffbestimmung noch nicht vorlag, so wurde dieselbe gemacht; sie ergab folgende Resultate:

I. 0,3358 Substz. ergaben 0,9391 CO_2 u. 0,143 H_2O,
II. 0,2518 „ „ 0,7043 CO_2 u. 0,107 H_2O.

Berechnet für $C_{21}H_{15}O_3N$:	Gefunden: I.	II.
C = 76,5%,	76,27%,	76,3%,
H = 4,5%,	4,7%.	4,6%.
N = 4,2%.		

Auch bei diesem Körper wurde zunächst versucht, die noch vorhandene CO-Gruppe zu oximieren, was jedoch in keinem Falle gelang.

Oximierung.

Einwirkung von Hydroxylaminchlorhydrat auf γ-Benzoylmonoxim in alkoholischer Lösung.

a) In der Wärme.

γ-Benzoylmonoxim wurde in verdünnter alkoholischer Lösung mit der dreifachen Menge Hydroxylaminchlorhydrat auf dem Dampfbade erhitzt und allmählich die zum Freimachen der Base nötige Menge Natriumbicarbonat hinzugefügt. Nach dreistündigem Erhitzen

wurde das Ganze mit Wasser verdünnt und mit Äther ausgeschüttelt. Im Ätherrückstande fand ich Krystalle von unregelmässigem Schmelzpunkte. Ich löste in Natronlauge und leitete Kohlensäure ein, worauf Fällung entstand. Der ausgefällte Körper wurde als γ-Monoxim charakterisiert, während ich in der Mutterlauge Benzoësäure und den Ester derselben fand.

Es war also Spaltung eingetreten in γ-Monoxim, Benzoësäure und Benzoësäureäthylester.

Einwirkung von Hydroxylaminchlorhydrat auf γ-Benzoylmonoxim.

b) In der Kälte.

γ-Benzoylmonoxim wurde mit Alkohol angerieben, mit der molekularen Menge Hydroxylaminchlorhydrat in concentrierter wässeriger Lösung versetzt und in das Gemenge, das durch eine Turbine umgerührt und durch Eis gekühlt war, die zum Freimachen der Base nötige Menge Natriumbicarbonat allmählich zugegeben.

Aus dem trüben Gemenge holte ich den unveränderten Benzoylkörper wieder hervor.

Der Versuch wurde in der Weise wiederholt, dass ich zum Freimachen der Base concentrierte Natronlauge verwandte.

Bei diesem Versuch trat teilweise Lösung ein, auch trat, wenn auch nur unbedeutend, Geruch nach Benzonitril auf. Die Lösung filtrierte ich vom ungelösten Körper ab und erhielt durch Fällung mit Kohlensäure hieraus γ-Monoxim, während sich in der Mutterlauge Benzoësäure fand. Der nicht in Lösung gegangene abfiltrierte Körper bestand aus unverändertem γ-Benzoylmonoxim.

Einwirkung von Hydroxylaminchlorhydrat auf γ-Benzoyl-Monoxim in saurer Lösung.

a) In der Wärme.

γ-Benzoylmonoxim wurde in verdünnter alkoholischer Lösung mit der dreifachen molekularen Menge Hydroxylaminchlorhydrat unter Zusatz einiger Tropfen Salzsäure einige Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Erst nach längerer Zeit erfolgte auch hier die Spaltung in Benzoësäure, Benzoësäureäthylester und γ-Monoxim.

b) In der Kälte.

γ-Benzoylmonoxim wurde in Alkohol gelöst, mit der dreifachen Menge (molekularen) Hydroxylaminchlorhydrat in concentrierte wässerige Lösung versetzt und nach Zusatz einiger Tropfen Salzsäure acht Tage bei Seite gestellt. Es war jedoch keinerlei Einwirkung nach Verlauf dieser Zeit eingetreten.

Auch aus diesen Versuchen ist ersichtlich, dass unter den gegebenen Bedingungen sich die CO-Gruppe in γ-Benzoylmonoxim nicht oximieren lässt.

Spaltung des γ-Benzoylmonoxims.

a) Beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak im geschlossenen Rohr erhielt ich γ-Monoxim und Benzoësäureäthylester.

b) Bei den übrigen Spaltungsversuchen entstand neben beiden genannten Spaltungsprodukten, γ-Monoxim, Benzoësäureäthylester resp. Benzoësäure, überall, wenn auch nur unbedeutend, Geruch nach Benzonitril, und zwar:

Beim Schütteln mit kalter concentrierter Natronlauge.

Beim Erwärmen mit verdünnter Natronlauge bei Wasserbadtemperatur.

Beim Erwärmen im Wasserbade mit concentrierter Sodalösung.

Beim Übergiessen mit concentrierter Schwefelsäure und Eingiessen in Wasser.

Beim Behandeln mit Natriumalkoholat nach 24 Stunden.

Durch trockne gasförmige Salzsäure trat an dem in Äther gelösten γ-Benzoylmonoxim nach achttägigem Stehen keine Veränderung ein.

Versuche mit α-Benzoyldioxim.

Um zunächst am besten zu einem reinen α-Dioxim vom Schmelzpunkt 237° zu kommen, halte ich folgende Methode für die geeignetste.

Das auf kaltem Wege aus Benzil (Ber. XXVI. I, 792) erhaltene α-Monoxim wurde in Alkohol gelöst, die Lösung filtriert und unter Zusatz der molekularen Menge Hydroxylaminchlorhydrats und einiger Tropfen Salzsäure auf dem Wasserbade erhitzt. Schon nach Verlauf von einer halben Stunde scheiden sich reichliche Mengen feiner Nädelchen reinen Dioxims aus, die, von der Flüssigkeit abfiltriert, mit Wasser und Alkohol gewaschen, den Schmelzpunkt 237° ergaben. Die abfiltrierte Lösung wurde weiter erhitzt, und in derselben Weise wurde nach kurzer Zeit wieder reines Dioxim gewonnen.

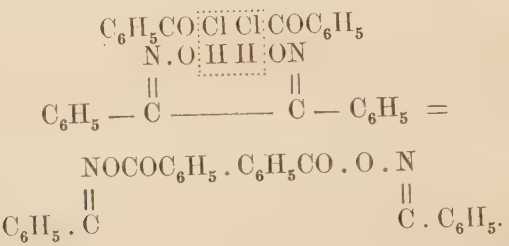
In derselben Weise wurde zum dritten und vierten Male verfahren.

Die Bildung des α-Dioxims geht hier jedenfalls leichter und glatter vor sich.

Die Ausbeute betrug ca. 80—90 Prozent, und ich habe gefunden, dass Neigung zur Bildung resp. Umlagerung in die β-Modifikation schon deshalb nicht so leicht stattfand, weil das Ganze immer nur kurze Zeit der umlagernden Einwirkung des heissen Alkohols ausgesetzt ist, wie es bei der Methode nach Günther (Annalen 251, 45) der Fall ist, wo ich im höchsten Fall fünfzig Prozent Ausbeute erhalten habe.

Um nun die Benzoylverbindung des α-Dioxims zu erhalten, wurde letzteres in zehnprozentiger alkalischer Lösung mit der molekularen Menge Benzoylchlorid geschüttelt. Nach kurzer Zeit schon entstand auch hier ein körniger Niederschlag, der sich am Boden des Gefässes ansammelte. Schwer löslich in Alkohol und Äther, etwas leichter in Benzol. Aus letzterem umkrystallisiert, erhält man es vom Schmelzpunkt 212°.

Die Bildung des Körpers wird nach folgender Formel erfolgen:



Eine Molekulargewichtsbestimmung in Benzol (Siedemethode) ergab folgende Resultate:

Substz.	Lösungsmittel.	Erhöhg.	Mol.-Gew.	Berechnet.
I. 0,3131	20	0,09	464	448.
II. 0,4416	„	0,130	451	
III. 0,6058.	„	0,180.	449.	

Bei der Analyse wurden gefunden:

I. 0,256 Substz. = 0,7042 CO_2 u. 0,1146 H_2O,
II. 0,171 „ = 0,4696 „ „ 0,0712 „
III. 0,185 „ ergaben 10 Vol. N bei 11° u. 738 mm Druck.

Berechnet für $C_{28}H_{20}O_4N_2$:	Gefunden: I.	II.	III.
C = 75,0%,	75,0%,	74,8%,	
H = 4,4%,	4,9%.	4,6%.	
N = 6,2%.			6,03%.

Spaltung.

a) In der Wärme.

α-Benzoyldioxim wurde mit überschüssigem alkoholischen Ammoniak etwa drei Stunden im geschlossenen Rohr bei Wassertemperatur erhitzt. Es war Ausscheidung eines in feinen Nadeln krystallisierenden Körpers eingetreten, den ich als α-Dioxim charakterisierte. Die Flüssigkeit enthielt nach dem Eindampfen Benzamid und Benzoësäureäthylester.

b) In der Kälte.

Bei folgenden Spaltungsversuchen traten überall als Zersetzungsprodukte α-Dioxim, Benzoësäure und Benzoësäureäthylester auf und zwar bei der Spaltung mit Natriumalkoholat, bei der Spaltung mit concentrierter Natronlauge beim Erhitzen auf dem Wasserbade, ferner beim Übergiessen mit Schwefelsäure und nachherigem Eingiessen in Wasser.

Umlagerung.

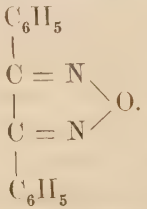
α-Benzoyldioxim wurde in zehnprozentiger Benzollösung mit gasförmiger Salzsäure gesättigt. Es trat sehr bald Lösung ein. Nach zweitägigem Stehen wurde die Lösung im Scheidetrichter mehrmals mit Wasser gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Der nach dem Verdunsten des Benzols zurückbleibende Körper hatte den Schmelzpunkt 153° und ist mit β-Benzoyldioxim (siehe unten pag. 23) identisch. Mithin Umlagerung in die β-Modifikation, was noch durch Zusammenschmelzen beider Körper konstatiert wurde.

Bei einem zweiten Versuch, aus α-Benzoyldioxim die β-Modifikation zu erhalten, machte ich die interessante Beobachtung, dass zunächst γ-Benzoyldioxim entsteht, welches sich beim weitern Behandeln mit gasförmiger Salzsäure in die β-Modifikation umlagert, also γ als

Zwischenprodukt. Wodurch die bisher angenommene Stufenfolge der Beständigkeit von α- und γ-Verbindung umgekehrt erscheint.

α-Benzoyldioxim wurde mit Benzol angeschüttelt und mit gasförmiger trockner Salzsäure gesättigt. Sobald der Benzoylkörper in Lösung gegangen, was zugleich Beweis für die Umlagerung ist, zumal α-Benzoyldioxim schwer, β und γ hingegen leicht löslich in Benzol sind, wurde die eine Hälfte (in die andere wurde weiter eingeleitet) entfernt, mit Wasser gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Verdunsten des Benzols blieb ein Körper vom Schmelzpunkt 130° zurück, der, aus Alkohol umkrystallisiert, den Schmelzpunkt 135° bekam und mit γ-Benzoyldioxim Identität zeigte. Der zweite Teil der mit Salzsäure gesättigten Benzoylverbindung, der längere Zeit der Einwirkung des Gases ausgesetzt gewesen war, ergab nach zweitägigem Stehen β-Benzoyldioxim vom Schmelzpunkt 156°.

Um vollkommen sicher zu sein, dass die Umlagerung in dieser Weise vor sich ging und ich wirklich zunächst γ-Benzoyldioxim erhalten, wurde letzteres mit Natriumalkoholat behandelt und eine Nacht bei Seite gestellt. Bekanntlich haben V. Meyer und Auwers nachgewiesen, dass die Acetylverbindungen des γ-Dioxims mit Natronlauge ein Anhydrid bilden vom Schmelzpunkt 94° folgender Konstitution:



Lag wirklich γ-Dioximverbindung vor, so war auch anzunehmen, dass durch Behandeln mit concentrierter Natronlauge und Natriumalkoholat, sich das Anhydrid

bilden würde. Dieses ist konstatiert, denn beide Versuche ergaben das V. Meyersche Anhydrid vom Schmelzpunkt 94°.

Mithin wäre hier das β-Dioxim das am meisten stabile, am labilsten aber α-Dioxim, in der Mitte die γ-Modifikation, was bewiesen ist durch Übergang in die γ- und der γ-Verbindung in die β-Modifikation.

Bei den Benzildioximen ist bis jetzt angenommen worden, dass γ-Dioxim sich nicht aus der α- und β-Modifikation überführen lasse, was nunmehr hier bei den Derivaten gelungen ist. Nur einmal hat Hantsch (Ber. XXIII, 2, 778) ähnliches beobachtet bei den Acetylderivaten und Phenylisocyanatadditionsprodukten des α- und β-p-Tolylphenylketoxims. Derselbe fand nämlich, dass die Acetylverbindung des β-Oxims vom Schmelzpunkte 115—116° nach dem Umkrystallisieren aus warmem Alkohol durch Fällung mit Natronlauge in die α-Modifikation vom Schmelzpunkte 140° überging.

Lägen die freien Oxime vor, so liesse sich das α- in das β-Oxim überführen, also labile Modifikation in stabile.

Sind umgekehrt die Acetylderivate oder auch, wie oben bereits angegeben, die Additionsprodukte vom Phenylisocyanat vorhanden, so können Derivate des β-Oxims in die des α-Oxims verwandelt werden. Also die stabile Modifikation in die labile.

Versuche mit γ-Benzoyldioxim.

Wie bei den vorgenannten Oximen geht auch die Bildung des γ-Benzoyldioxims glatt von statten.

γ-Dioxim vom Schmelzpunkt 163 (Annalen 274, 1), in etwa fünfprozentiger Natronlauge gelöst, wurde mit der molekularen Menge Benzoylchlorid geschüttelt.

Unter Erwärmung schied sich eine weiche Masse aus, die jedoch nach kurzer Zeit fest wurde, in Äther, Alkohol schwer, in Benzol leicht löslich war.

Nach mehrmaligem Reinigen und Umkrystallisieren betrug der Schmelzpunkt der Krystalle 135°.

Die Molekulargewichtsbestimmung in Benzol (Gefriermethode) ergab folgende Zahlen:

	Subst.	Lösungsmittel.	Erniedrg.	Mol.-Gew.	Ber.
I.	0,344	15,0	0,246	465	448.
II.	0,403	„	0,298	453	—
III.	0,537.	„	0,400.	447.	—

Bei der Analyse gaben:

I. 0,304 Substanz = 0,8290 CO_2 und 0,1204 H_2O,
II. 0,242 „ = 0,6650 „ „ 0,0964 „
III. 0,1786 „ = 9,8 Vol. N bei 15° u. 734 mm Druck.

Berechnet für $C_{28}H_{20}O_4N_2$:	Gefunden: I.	II.	III.
C = 75,0%,	75,1%,	74,9%,	
H = 4,4%,	4,4%.	4,3%.	
N = 6,2%.			6,2%.

Spaltung.

a) In der Wärme.

γ-Benzoyldioxim, mit überschüssigem alkoholischen Ammoniak im geschlossenen Rohr bei Wasserbadtemperatur erhitzt, ergab nach dem Verdunsten des überschüssigen Alkohols ein dickes Öl, aus welchem sich beim Übergiessen mit Äther ein fester Körper ausschied vom Schmelzpunkt 120°, während sich in der Ätherlösung Benzoësäureäthylester fand.

Der feste Körper wurde in Natronlauge gelöst und mit Kohlensäure gesättigt.

Es trat keine Fällung ein; mithin war es kein Oxim. Beim Ausschütteln mit Äther ging derselbe wieder in Lösung; mithin keine Benzoësäure. Beim Zusammenschmelzen mit Benzamid erwies er sich als identischer Körper.

b) In der Kälte.

Schüttelt man den Benzoylkörper des γ-Dioxims mit Natriumalkoholat bis zur Lösung und lässt 24 Stunden stehen, so bildet sich eine Gallerte.

Dieselbe löst sich trüb in Wasser und hinterlässt nach Extraktion mit Äther und Verdunsten des letzteren einen Körper vom Schmelzpunkt 94°, der mit dem V. Meyerschen Anhydrid identisch ist.

In der Mutterlauge fand ich nach Ansäuern mit Salzsäure Benzoësäure.

c) Mit Natronlauge behandelt, spaltet sich γ-Benzoyldioxim bei gewöhnlicher Temperatur in Anhydrid und Benzoësäure.

d) Mit concentrierter Schwefelsäure übergossen trat ohne Erwärmung leicht Lösung ein. Beim Eingiessen in Wasser wurde letzteres milchig getrübt; zugleich entstand Geruch nach Benzoësäure.

Die milchige Flüssigkeit, mit Äther ausgeschüttelt, enthielt nach dem Verdunsten des letzteren Benzoësäure und γ-Dioxim.

Umlagerung.

Wie bereits (s. pag. 17) angegeben, lagert sich γ-Benzoyldioxim beim Behandeln mit gasförmiger Salzsäure in die β-Benzoylmodifikation um.

Versuche mit β-Benzoyldioxim.

In derselben Weise wurden auch hier zunächst molekulare Mengen β-Dioxim vom Schmelzpunkt 207° (Annalen 251, 46) und Benzoylchlorid in 10% Natronlauge zusammengeschüttelt. Bald schied sich ein fester Körper ab, der in Benzol sehr leicht, in Alkohol und Äther etwas schwerer löslich war.

Aus Alkohol nach vorherigem Reinigen mit Sodalösung und warmem Wasser umkrystallisiert, bekam ich

den Körper vom Schmelzpunkt 157°; er erwies sich als identisch mit dem aus α- bezw. γ-Benzoyldioxim durch Umlagerung gewonnenen.

Wegen der bedeutend einfacheren Darstellungsmethode des α-Dioxims wurde das β-Benzoyldioxim stets durch Umlagerung aus α-Benzoyldioxim mit gasförmiger Salzsäure erhalten.

Die Molekulargewichtsbestimmung in Benzol (Gefriermethode) ergab folgende Zahlen:

Substanz.	Lösungsmittel.	Erniedrg.	Gefund.	Ber.
I. 0,2485	15,0	0,190	434	448.
II. 0,3313	„	0,240	450	
III. 0,5063.	„	0,376.	449.	

Die Analyse lieferte folgende Resultate:

I. 0,1216 Substanz = 0,3334 CO_2 und 0,049 H_2O,
II. 0,1388 „ = 0,3810 „ „ 0,0561 „
III. 0,3182 „ = 18 Vol. N bei 16° u. 734 mm Druck.

Berechnet für $C_{28}H_{20}O_4N_2$:	Gefunden: I.	II.	III.
C = 75%,	74,7%,	74,8%,	
H = 4,4%,	4,3%.	4,5%.	
N = 6,2%.			6,4%.

Spaltung.

a) In der Wärme.

Mit alkoholischem Natrium spaltet sich der Benzoylkörper in β-Dioxim und Benzoësäureäthylester.

Mit concentrierter Natronlauge geschüttelt, war nach dreitägigem Stehen keine Veränderung eingetreten, während beim Erhitzen auf dem Wasserbade ebenfalls Spaltung in β-Dioxim und Benzoësäure eintrat.

Dieselbe Spaltung trat ein beim Übergiessen mit concentrierter Schwefelsäure und Eingiessen der Lösung in Wasser.

b) In der Kälte.

Beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak im geschlossenen Rohr bei Wasserbadtemperatur auf ungefähr drei Stunden wurden folgende Resultate erzielt.

Der überschüssige Alkohol wurde durch Erhitzen auf dem Wasserbade verjagt; es resultierte ein dickes Öl, aus welchem sich nach Übergiessen mit Äther ein fester Körper ausschied, den ich nach den bereits genannten Reaktionen als Benzamid charakterisierte.

Im Ätherauszuge selbst fand ich neben Benzoësäureäthylester einen Körper vom Schmelzpunkt 195°; nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol erhielt ich den Schmelzpunkt 204°.

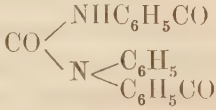
Bei verschiedenen Versuchen fand ich, dass die Gegenwart von etwas Wasser die Bildung des Körpers vom Schmelzpunkt 204° begünstigte.

β-Dioxim war ausgeschlossen, was sogleich beim Zusammenschmelzen beider Körper konstatiert wurde; ausserdem war in Natronlauge der Körper vom Schmelzpunkt 204° vollständig unlöslich, während das Oxim sehr leicht löslich und durch Kohlensäure wieder ausgefällt wurde. In der Annahme, es vielleicht mit dem von Beckmann und Köster (Annalen 274, 28) bei Behandlung von γ-Dioxim mit Phosphorpentachlorid gefundenen Benzoylphenylharnstoff zu thun zu haben, dessen Schmelzpunkt ebenfalls bei 204° liegt, versuchte ich, die Identität beider Körper nachzuweisen, fand jedoch beim Zusammenschmelzen, dass dieselbe nicht der Fall war.

Die Molekulargewichtsbestimmung in Aceton (Siedemethode) mit der Konstanten 16,7 ergab folgende Resultate:

	Substanz.	Lösungsmittel.	Erhöh.	Mol.-Gew.	Ber.
I.	0,153	15,0	0,05	341	—
II.	0,337	„	0,110	341	—
III.	0,447	„	0,150	332	—
IV.	0,515.	„	0,175.	327.	—

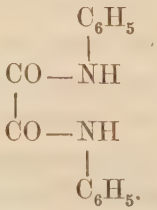
Da aber der Körper nach seinem Molekulargewicht ein dibenzoylierter, phenylierter Harnstoff sein konnte, da dessen Molekulargewicht 344 betragen hätte, so versuchte ich in den Benzoylphenylharnstoff noch eine Benzoylgruppe einzuführen, um einen Körper folgender Konstitution zu bekommen.



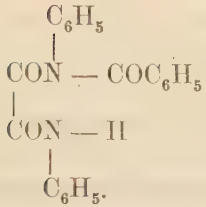
Ich schüttelte also Benzoylphenylharnstoff mit Natronlauge an, setzte die molekulare Menge Benzoylchlorid hinzu und schüttelte abermals einige Zeit. Eine Verbindung war jedoch nicht eingetreten, da ich den Körper vom Schmelzpunkt 204° unverändert wieder erhielt.

Nach dem gefundenen Molekulargewicht zu schliessen, konnte es auch ein monobenzoyliertes Dioxim sein; es hätte dann beim Behandeln mit Benzoylchlorid die noch vorhandene NOH-Gruppe auch benzoyliert werden müssen, was jedoch nach verschiedenen Versuchen nicht gelang, da ich immer wieder den Körper vom Schmelzpunkt 204° erhielt.

Beckmann und Günther (Annalen 252, 45) haben bereits nachgewiesen, dass die Benzildioxime schliesslich Oxanilid bilden.



In der Annahme, es vielleicht mit einem benzoylierten Oxanilid zu thun zu haben, wurde reines Oxanilid vom Schmelzpunkt 240° in alkalischer Lösung mit der molekularen Menge Benzoylchlorid geschüttelt, um folgenden Körper zu bekommen.



Molekulargewicht = 344.

Es trat jedoch keinerlei Reaktion ein, und ich erhielt unverändert den Körper vom Schmelzpunkt 240° wieder.

Nunmehr versuchte ich durch ein stärkeres Spaltungsmittel die Konstitution des Körpers aufzuklären und schüttelte denselben daher mit Natriumalkoholat. Sofort trat Geruch nach Benzoësäureäthylester auf; nach dem Verdünnen mit Wasser und Einleiten von Kohlensäure erhielt ich reines β-Dioxim. Mithin ist anzunehmen, trotz der Unlöslichkeit in Alkali hier ein Dioxim zu haben, in welchem nur eine Benzoylgruppe an einer der beiden Oximidogruppen hängt.

Auf diese Weise war es also gelungen, ein monobenzoyliertes Dioxim zu erhalten, was nach allen andern Versuchen bisher nicht möglich gewesen.

Die Analyse bestätigte die Richtigkeit:

I. 0,211 Substanz = 0,567 CO_2 und 0,098 H_2O,
II. 0,264 „ = 0,709 „ „ 0,113 „
III. 0,356 „ gaben bei 150° C. und 739 mm Druck 24,8 Vol. N.

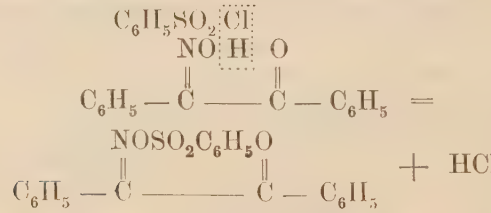
Berechnet für $C_{21}H_{16}N_2O_3$:	Gefunden: I.	II.	III.
C = 73,2 %,	72,9 %,	73,1 %,	
H = 4,65 %,	4,7 %.	4,8 %.	
N = 8,1 %.			7,99 %.

Zur Kenntnis der Phenylsulfoderivate der Benziloxime.

Es war interessant zu erfahren, ob sich die andern Benziloximderivate bei der Umlagerung und Spaltung ähnlich verhielten. Ich liess deshalb Phenylsulfochlorid auf die Oxime des Benzils einwirken, um deren Derivate zu bekommen.

Versuche mit α-Phenylsulfomonoxim.

α-Benzilmonoxim wurde in zehnprozentiger Natronlauge mit der molekularen Menge Phenylsulfochlorid geschüttelt, um einen Körper nach folgender Formel zu erhalten.



Die Verbindung ging jedoch bei diesem Versuche nicht vor sich, sondern es trat Zersetzung ein, deren Produkte aus Benzonitril und Benzoësäure bestanden.

Nach mannigfachen Versuchen hielt ich diese Methode für die beste: α-Monoxim wurde in etwa fünfprozentiger Natronlauge gelöst und unter fortwährender Eiskühlung mit der molekularen Menge Phenylsulfochlorid bei beständiger Gegenwart von Eisstückchen geschüttelt, um jede Wärmeentwicklung zu vermeiden. Geruch nach Benzonitril trat auch hier sofort auf, jedoch

schied sich bald eine weiche Masse aus. Nunmehr schüttelte ich sofort mit Äther aus, um die eventuell gebildete Phenylsulfoverbindung vor der zersetzenden Einwirkung des noch vorhandenen Phenylsulfochlorids zu schützen. Die Ausbeute ist nicht bedeutend und beträgt höchstens zehn Prozent des angewandten Oxims.

In Benzol sind die Nadeln leicht löslich, schwieriger in Äther und Alkohol; aus letzterem umkrystallisiert, erhielt ich es vom Schmelzpunkt 122°.

Dass eine SO_2-Gruppe, mithin S in der Verbindung vorlag, konstatierte ich nach folgenden bekannten Reaktionen. Die Substanz wurde mit metall. Natrium erhitzt und das gebildete Na_2S mit Wasser ausgekocht und filtriert. Beim Versetzen der einen Hälfte mit Nitroprussidnatrium trat sofort die deutliche, nicht zu verkennende violettrote Farbe auf. Die andere Hälfte des Filtrats wurde mit Salzsäure versetzt; sofort entstand Geruch nach Schwefelwasserstoff, auch wurde ein mit Bleinitratlösung befeuchteter Papierstreifen schwarz durch Bildung von Schwefelblei.

Eine Molekulargewichtsbestimmung in Benzol (Gefriermethode) ergab folgende Resultate:

Substanz.	Lösungsmittel.	Erniedrg.	Mol.-Gew.	Ber.
I. 0,251	15,0	0,240	348	365.
II. 0,355	„	0,335	352	
III. 0,432.	„	0,390.	369.	

Desgleichen erhielt ich bei der Analyse:

I. 0,1655 Substanz = 0,3990 CO_2 und 0,069 H_2O,
II. 0,2067 „ = 0,4989 „ „ 0,086 „
III. 0,2255 „ = 7,6 Vol. N bei 16° u. 741 mm Druck.

Berechnet für $C_{20}H_{15}O_3NS$:	Gefunden: I.	II.	III.
C = 65,75%,	65,73%,	65,8%,	
H = 4,1%,	4,7%.	4,6%.	
N = 3,83%.			3,80%.

Spaltung.

α-Phenylsulfomonoxim mit alkohol. Natrium behandelt, gab als Spaltungsprodukte Benzonitril, Spuren von Carbylamin, beide durch den Geruch charakterisiert, ferner Benzoësäureäthylester.

Beim Behandeln mit Natronlauge war nach zwei Tagen eine Veränderung nicht eingetreten. Beim Erhitzen auf dem Wasserbade entstand anfangs schwacher Geruch nach Carbylamin, dann etwas stärker nach Benzonitril. Beim Ausschütteln mit Äther fand ich Benzonitril und in der Mutterlauge Benzoësäure.

Derselbe Körper, mit alkohol. Ammoniak im geschlossenen Rohr erhitzt bei Wasserbadtemperatur, ergab als Spaltungsprodukte Benzonitril und Benzoësäureäthylester. Beide am Geruch deutlich zu erkennen. Die nach dem Verdunsten des überschüssigen Alkohols zurückbleibende schmierige Masse löste sich zum grössten Teil in Natronlauge. Beim Einleiten von Kohlensäuregas fiel ein Körper aus, den ich als α-Monoxim charakterisierte. Beim Übergiessen der α-Phenylsulfoverbindung mit conc. Schwefelsäure trat Spaltung ein in Benzonitril und Benzoësäure. Wesentlich anders verhält sich die Phenylsulfoverbindung des α-Monoxims als die entsprechende Benzoylverbindung. Während letztere beim Behandeln mit gasförmiger Salzsäure sich in die stabile γ-Modifikation umlagert, bleibt die Phenylsulfoverbindung des α-Monoxims vollständig unverändert. Die Phenylsulfoverbindung des α-Monoxims enthält noch eine CO-Gruppe. Es wurde nun versucht, in diese eine Oximidogruppe einzuführen, was jedoch auch hier in keinem Fall gelang.

Oximierung.

a) In der Wärme.

α-Phenylsulfomonoxim wurde in verdünnter alkoholischer Lösung mit der dreifachen molekularen

Menge Hydroxylaminchlorhydrat auf dem Wasserbade erhitzt, hierauf die zum Freimachen der Base nötige Menge Natriumbicarbonat allmählich hinzugefügt. Sofort trat deutlicher Geruch nach Carbylamin auf. Beim Ausschütteln mit Äther blieb dasselbe neben Benzoësäureäthylester zurück, desgleichen eine geringe Menge eines in feinen Nadeln krystallisierenden Körpers vom Schmelzpunkt 235°, den ich als α-Dioxim charakterisierte. Dieser Körper hatte sich übrigens beim Ausschütteln mit Äther ausgeschieden.

In derselben Weise wurde der Körper in verdünnter alkohol. Lösung mit der dreifachen molekularen Menge Hydroxylaminchlorhydrat unter Zusatz einiger Tropfen Salzsäure auf dem Wasserbade einige Zeit erhitzt. Auch hier traten als Zersetzungsprodukte Carbylamin, Benzonitril (unbedeutend), desgl. geringe Menge α-Dioxim auf.

b) In der Kälte.

Auf kaltem Wege wurden ebenfalls zwei Versuche gemacht. Das eine Mal wurde zur Freimachung der Hydroxylaminbase Natriumbicarbonat hinzugefügt, während das andere Mal der Lösung des Phenylsulfokörpers und Hydroxylamins in verdünntem Alkohol einige Tropfen Salzsäure hinzugefügt wurden.

In beiden Fällen jedoch kam der Phenylsulfokörper nach dreitägigem Stehen unverändert wieder zum Vorschein.

Versuche mit γ-Phenylsulfomonoxim.

Zur Darstellung der Phenylsulfoverbindung des γ-Monoxims wurde γ-Monoxim vom Schmelzpunkt 113° in 10% Natronlauge gelöst und mit der molekularen Menge Phenylsulfochlorid geschüttelt. Sehr bald schied sich ein fester Körper aus, der nach Auskochen mit Wasser und Waschen mit Alkohol in Benzol und Aceton leicht, in Äther und Alkohol schwer löslich war. Aus letzterem umkrystallisiert, hatte die Verbindung den

Schmelzpunkt 125°. Dass eine Phenylsulfoverbindung vorlag, wurde zunächst nach den bereits genannten Schwefelreaktionen konstatiert.

Bei der Molekulargewichtsbestimmung in Benzol (Gefriermethode) fand ich:

	Substanz.	Lösungsmittel.	Erniedrg.	Mol.-Gew.	Ber.
I.	0,272	16,0	0,235	360	365
II.	0,395	„	0,350	350	„
III.	0,674.	„	0,570.	388.	„

Bei der Analyse:

I. 0,1984 Substanz = 0,4731 CO_2 und 0,0711 H_2O,
II. 0,290 „ = 0,696 „ „ 0,115 „
III. 0,373 „ bei 729 mm Druck u. 13° = 12,8 Vol. N.

Berechnet für:	Gefunden: I.	II.	III.
C = 65,75 %,	65,8 %,	65,42 %,	
H = 4,1 %,	3,9 %.	4,3 %.	
N = 3,83 %.			3,88 %.

Die Phenylsulfoverbindung des γ-Monoxims nach folgender Konstitution

$$\begin{array}{ccccc} & & C_6H_5SO_2ON & & O \\ & & \| & & \| \\ C_6H_5 & — & C & — & C & — C_6H_5 \end{array}$$

enthält ebenfalls noch eine CO-Gruppe; eine Oximidogruppe einzuführen, ist jedoch nicht gelungen.

Oximierung.

a) In der Wärme.

Wie bisher wurde der Körper in verdünnter alkoholischer Lösung mit der dreifachen Menge Hydroxylaminchlorhydrat auf dem Wasserbade erhitzt. Hierauf die zum Freimachen der Base nötige Menge Natriumbicarbonat allmählich hinzugefügt. Geruch nach Carbylamin trat sofort auf. Beim Ausschütteln mit Äther blieb dasselbe neben Benzoësäureäthylester zurück. Desgleichen ein krystallinischer Körper, den ich als β-Dioxim

charakterisierte. Es hatte sich jedenfalls zunächst γ-Dioxim gebildet, das umlagernd in β übergegangen war.

In saurer Lösung entstanden dieselben Zersetzungsprodukte, nämlich Carbylamin, Benzoësäureäthylester und geringe Spuren β-Dioxim.

b) In der Kälte.

Die auf kaltem Wege in derselben Weise wie beim α-Phenylsulfomonoxim angestellten Versuche führten ebenfalls zu keinem Resultate, da der angewandte Körper unverändert wieder zum Vorschein kam.

Spaltung.

Beim Behandeln des Körpers mit Natriumalkoholat in der bereits öfters angegebenen Weise erhielt ich als Spaltungsprodukte Carbylamin und Benzoësäureäthylester.

Dieselbe Spaltung trat ein beim Erhitzen mit überschüssigem Ammoniak im Rohr.

Beim Behandeln des Körpers mit kalter Natronlauge war nach zwei Tagen eine Veränderung nicht eingetreten. Beim Erhitzen auf dem Wasserbade entstand anfangs schwacher Geruch nach Carbylamin, dann etwas stärker nach Benzonitril. Beim Ausschütteln mit Äther blieb Benzonitril zurück, während die Benzoësäure aus der Mutterlauge durch Zusatz von Salzsäure erhalten wurde.

Der Körper wurde in Benzol gelöst und die mit gasförmiger Salzsäure gesättigte Lösung drei Tage bei Seite gestellt. Eine Veränderung war nicht eingetreten.

Nicht gelungen ist es mir, durch Einwirken von Phenylsulfochlorid auf α-Dioxim einen festen Körper zu erhalten. Auch hier waren molekulare Mengen Phenylsulfochlorid, mit α-Dioxim in Natronlauge gelöst, zusammen geschüttelt. Geruch nach Benzonitril trat unter ziemlich starker Erwärmung auf. Beim Extrahieren

mit Äther fand ich im Auszuge des letzteren Benzoësäure und Benzonitril. Auch unter sorgfältigster Eiskühlung erhielt ich nur beide Zersetzungsprodukte.

Versuche mit β-Phenylsulfodioxim.

Weniger Schwierigkeiten macht die Darstellung der Phenylsulfoverbindung des β-Dioxims. Wie oben wurden auch hier β-Dioxim, in Natronlauge gelöst, mit der molekularen Menge Phenylsulfochlorid geschüttelt. Es entstand unter Erwärmung eine weiche Masse, die aber fest wurde und, aus Alkohol nach vorherigem Waschen umkrystallisiert, den Schmelzpunkt 138° hatte.

Auch in Äther sind die Krystalle löslich, wenn auch etwas schwer, hingegen sehr leicht in Benzol.

Dass eine Schwefelverbindung vorlag, wurde nach der bekannten Nitroprussid-Reaktion festgestellt, ausserdem durch Molekulargewichtsbestimmung und Analysen bestätigt.

Molekulargewichtsbestimmung.

	Substanz.	Lösungsmittel.	Erniedrg.	Mol.-Gew.	Ber.
I.	0,174	15,0	0,115	504	520.
II.	0,351	„	0,220	531	
III.	0,653.	„	0,405.	530.	

Bei der Analyse gaben:

I. 0,3025 Substanz = 0,670 CO_2 und 0,1210 H_2O,
II. 0,2420 „ = 0,523 „ „ 0,0968 „
III. 0,2514 „ gaben 11,8 Vol. N bei 16° Temp. u. 736 mm Druck.

Berechnet für $C_{26}H_{20}O_6N_2S_2$:	Gefunden: I.	II.	III.
C = 60,0%,	60,1%,	59,9%,	
H = 3,8%,	4,0%.	4,1%.	
N = 5,2%.			5,33%.

Spaltung.

Behandelt man den Körper mit Natriumalkoholat in der üblichen Weise, so erhält man nach dem Verdünnen mit Wasser und Extrahieren mit Äther das V. Meyersche Anhydrid vom Schmelzpunkt 94°. Ob hier zunächst eine Umlagerung in γ-Phenylsulfodioxim stattfindet, konnte nicht konstatiert werden, da das eventuell entstandene Zwischenprodukt nicht gefasst werden konnte. Interessant ist gerade hier die Anhydridbildung, während die Benzoylverbindung des β-Dioxims durch Natriumalkoholat in seine Componenten zerfällt.

Mit überschüssigem alkohol. Ammoniak im geschlossenen Rohr bei Wasserbadtemperatur erhitzt, trat Spaltung in Carbylamin und Benzoësäureäthylester ein.

Kalte conc. Natronlauge rief auch nach achttägigem Stehen keine Veränderung hervor, desgl. blieb der Körper nach mehrstündigem Erhitzen auf dem Wasserbade unverändert. Mit conc. Schwefelsäure übergossen trat Spaltung ein in β-Dioxim und Benzoësäure.

Auf den in Benzol gelösten Körper eingeleitete gasförmige Salzsäure bewirkte auch nach achttägigem Stehen keine Veränderung.

Versuche mit γ-Phenylsulfodioxim.

Bei der Darstellung der Phenylsulfoverbindung des γ-Dioxims musste wieder vorsichtiger verfahren werden wegen der leichten Neigung, Zersetzungsprodukte zu bilden. Nach verschiedenen Versuchen halte ich auch diese für die geeignetste:

γ-Dioxim vom Schmelzpunkt 163° wurde in fünfprozentiger Natronlauge mit der molekularen Menge Phenylsulfochlorid unter fortwährender starker Eiskühlung geschüttelt. Schwacher Geruch nach Benzonitril wurde auch hier jedesmal konstatiert; indess schied sich bald eine schmierige Masse aus, die sich zum grössten Teil an den Wandungen des Gefässes ansetze. Mit Äther

extrahiert erhielt ich nach dem Verdunsten desselben ein rötlich-gelbes Öl, das jedoch nach etwa zwei Stunden fest wurde.

Mit Petroläther gewaschen und aus Alkohol umkrystallisiert erhielt ich die Verbindung vom Schmelzpunkt 137 — 138°. Die Ausbeute betrug etwa 60%. Da der Körper denselben Schmelzpunkt hatte wie die Phenylsulfoverbindung des β-Dioxims, so stellte ich zunächst durch Zusammenschmelzen beider Körper fest, dass dieselben nicht identisch waren.

Durch die Nitroprussidreaktion konstatierte ich, dass Schwefel in der Verbindung war. Dieselbe hatte demnach folgende Konstitution:

$$C_6H_5SO_2 - O - N\ C_6H_5 . SO_2 . ON$$
$$C_6H_5 - C \text{ ———— } C - C_6H_5.$$

Die Molekulargewichtsbestimmung in Benzol (Gefriermethode) mit der Konstanten 50 ergab folgende Zahlen:

	Substanz.	Lösungsmittel.	Erniedrg.	Mol.-Gew.	Ber.
I.	0,2160	15,0	0,139	516	520.
II.	0,3390.	„	0,212.	528.	

Bei der Analyse wurden gefunden:

I. 0,171 Substanz = 0,377 CO_2 und 0,063 H_2O,
II. 0,250 „ = 0,450 „ „ 0,0756 „
III. 0,1060 „ gaben 5,1 Vol. N bei 16° und 741 mm Druck.

Berechnet für $C_{26}H_{20}O_6N_2S_2$:	Gefunden: I.	II.	III.
C = 60,0%,	60,23%,	59,8%,	
H = 3,8%,	4,0%.	4,0%.	
N = 5,2%.			5,36%.

Spaltung.

γ-Phenylsulfodioxim mit Natriumalkoholat in der üblichen Weise behandelt spaltet sich nach achtund-

vierzigstündigem Stehen in das V. Meyersche Anhydrid und Benzoësäureäthylester.

Beim Behandeln mit conc. Natronlauge war nach vierundzwanzig Stunden eine Veränderung nicht eingetreten, auch nach längerem Erhitzen auf dem Wasserbade erhielt ich den Körper unverändert wieder.

Mit conc. Schwefelsäure übergossen erhielt ich als Spaltungsprodukte γ-Dioxim und Benzoësäure:

Mit überschüssigem alkohol. Ammoniak im Rohr bei Wasserbadtemperatur erhitzt erhielt ich nach dem Verdunsten des überschüssigen Alkohols eine schmierige Masse, deutlich nach Benzonitril, Carbylamin und Benzoësäureäthylester riechend. Mit Natronlauge behandelt ging der grösste Teil in Lösung, beim Einleiten von Kohlensäure entstand keine Fällung, mithin war es kein Oxim. Beim Ausschütteln mit Äther erhielt ich nach Verdunsten des letzteren einen krystallinischen Körper, den ich als Benzamid charakterisierte.

Die wesentlichen Ergebnisse der vorliegenden Untersuchungen sind demnach folgende:

1) Sämtliche Oxime des Benzils geben in alkalischer Lösung mit Benzoylchlorid schön krystallisierende Verbindungen.

2) α-Benzoylmonoxim lagert sich beim Behandeln mit gasförmiger Salzsäure in die γ-Modifikation um; desgleichen α- und γ-Benzoyldioxim in die β-Modifikation der Benzoylverbindungen, wobei, wenn man von α ausgeht, die γ-Modifiaktion als Zwischenprodukt anzusehen ist.

Beim Versuch, ein monobenzoyliertes Dioxim durch Einwirkung von Hydroxylaminchlorhydrat auf α- bezw. γ-Benzoylmonoxim zu erzielen, trat Spaltung ein. Bei der α-Modifikation wurde als Hauptzersetzungsprodukt Benzonitril konstatiert. Ein monobenzoyliertes Dioxim

wurde nur in geringen Mengen erhalten durch Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf β-Benzoyldioxim.

Auch der Versuch, im benzoylierten Desoxybenzoinoxim die vorhandene CH_2-Gruppe nach V. Meyer und Oelkers durch Einwirken von salpetriger Säure zu oximieren, führte nicht zum gewünschten Resultat.

4) γ-Benzoyldioxim liefert mit Natriumalkoholat in der Kälte desgl. durch concentrierte Natronlauge nach 24 Stunden das V. Meyersche Anhydrid.

5) Beim Einwirken von Phenylsulfochlorid auf die Oxime erhält man ebenfalls schön krystallisierende Verbindungen, ausgenommen α-Dioxim, welches nur Zersetzungsprodukte (Benzonitril und Benzoësäure) liefert.

6) Umlagerungen von labilen Modifikationen in stabile wurden in keinem Falle beobachtet; auch beim längeren Einwirken von Salzsäure zeigten sich die Verbindungen sehr beständig.

7) In keinem Falle gelang es, Monophenylsulfoverbindungen von Dioximen zu erhalten.

Beim Einwirken von Hydroxylaminbase auf die Phenylsulfoverbindungen der Monoxime entstand in erster Linie als Zersetzungsprodukt sowohl bei der α- wie auch bei der γ-Modifikation das Carbylamin.

8) Die Phenylsulfoverbindungen des β- u. γ-Dioxims geben mit Natriumalkoholat beide das V. Meyersche Anhydrid.

Ob beim β-Dioxim zunächst Umlagerung in die γ-Modifikation stattfindet, konnte nicht konstatiert werden. Beständig zeigten sich beide Verbindungen gegen Natronlauge auch beim Erhitzen auf dem Wasserbade.